

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-319315

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl. G11B 5/70

(21)Application number : 2000-132348 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.05.2000 (72)Inventor : AONUMA MASASHI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium suitable to characteristics of a magnetoresistive head showing excellent electromagnetic transducing characteristics, durability and shelf stability and suitably used for a magnetic recording and reproducing system assembled with a MR magnetic head capable of recording data at a high data transfer speed and with a high density.

SOLUTION: The magnetic recording medium having a non-magnetic layer which includes a non-magnetic powder and a bonding agent and is essentially non-magnetic and a magnetic layer which includes a ferromagnetic powder and a bonding agent which are laminated on one surface of a substrate in this order and a back layer containing carbon black on the other surface of the substrate is characterized in that mean thickness and residual magnetic flux of the magnetic layer are in the range of 0.15-0.25 μm and 50-60 mT. μm , respectively, and the reduction of the residual magnetic flux of the magnetic layer after preserved for a week in 60° C, 90% RH and OR (a squareness ratio in the longitudinal direction of a tape/a squareness ratio in the width direction of the tape) of the magnetic layer are <1% and ≥ 2.0 , respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The non-magnetic layer which contains nonmagnetic powder and a binder in one field of a base material and which is nonmagnetic substantially. The back layer which has a magnetic layer containing ferromagnetic powder and a binder in this order, and contains carbon black in the field of another side of this base material. It is characterized by being in the range whose average thickness of a magnetic layer it is the magnetic-recording medium equipped with the above, and is 0.15–0.25 micrometers, for the residual magnetic induction of a magnetic layer being in the 50 – 60 mT–mu m range, and for reduction of the residual magnetic induction of the magnetic layer after one-week preservation being less than 1% in 60 degrees C and 90%RH, and OR (square shape ratio of the square shape ratio / tape cross direction of a tape longitudinal direction) of a magnetic layer being 2.0 or more.

[Translation done.]

磁気記録媒体

特開2001-319315

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-319315

(P2001-319315A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl.⁷

G 1 1 B 5/70

識別記号

F I

G 1 1 B 5/70

データベース* (参考)

5 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2000-132348(P2000-132348)

(22) 出願日 平成12年5月1日 (2000. 5. 1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青沼 政志

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 5D006 BA19 CC02 FA09

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 磁気抵抗型ヘッドの特性に適合し、良好な電磁変換特性と耐久性および優れた保存安定性を示す磁気記録媒体であって、更に、速いデータ転送速度でかつ高い密度の記録が可能なMR磁気ヘッドを組み込んだ磁気記録再生システムに好適に用いられる磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 支持体の一方の面に、非磁性粉末及び結合剤を含む実質的に非磁性である非磁性層と、強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層とをこの順に有し、そして該支持体の他方の面にカーボンブラックを含むバック層を有する磁気記録媒体であって、磁性層の平均厚みが0.15～0.25 μm の範囲にあり、磁性層の残留磁束が50～60 mT・ μm 範囲にあり、60℃、90%RH中に1週間保存後の磁性層の残留磁束の減少が1%未満であり、かつ磁性層のOR (テープ長手方向の角形比/テープ幅方向の角形比) が2.0以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方の面に、非磁性粉末及び結合剤を含む実質的に非磁性である非磁性層と、強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層とをこの順に有し、そして該支持体の他方の面にカーボンブラックを含むバック層を有する磁気記録媒体であって、磁性層の平均厚みが0.15～0.25 μm の範囲にあり、磁性層の残留磁束が50～60 $\text{mT}\cdot\mu\text{m}$ 範囲にあり、60℃、90%RH中に1週間保存後の磁性層の残留磁束の減少が1%未満であり、かつ磁性層のOR（テープ長手方向の角型比／テープ幅方向の角型比）が2.0以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特にコンピュータデータを記録するために有利に用いられる磁気記録媒体に関するものである。更に詳しくは、本発明は、特に磁気抵抗型の再生ヘッド（MRヘッド）を用いる磁気記録再生システムに有利に利用される磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータデータを記録再生するための磁気記録再生システムにおいて、薄膜磁気ヘッドを組み込んだシステムが実用化されている。薄膜磁気ヘッドは、小型化やマルチトラックヘッドに加工し易いために、特に磁気テープを記録媒体としたシステムでは、薄膜磁気ヘッドのマルチトラック固定ヘッドが多く利用されている。薄膜磁気ヘッドの利用によって、小型化によるトラック密度の向上や記録効率の向上が可能となり、高密度の記録を実現できると共に、またマルチトラック化によりデータの転送速度の向上も可能になる。薄膜磁気ヘッドは、磁束の時間変化に応答する誘導型ヘッドと、磁束の大きさに応答する磁気抵抗効果を利用した磁気抵抗型ヘッド（MRヘッド）に大別できる。誘導型ヘッドは平面構造のためにヘッドコイルの巻き数が少なく、起磁力を大きくすることが困難となり、従って再生出力が十分得られないと云う問題がある。このため、再生用には高い再生出力が得られ易いMRヘッドが用いられ、一方、記録用には誘導型のヘッドが用いられている。これらの磁気ヘッドは、通常一体型としてシステム中に組み込まれている。このような磁気記録システムではより速いデータ転送速度を実現できるリニア記録方式が採用されている。

【0003】 上記のようなMRヘッドが組み込まれた磁気記録再生システムに用いられるコンピュータデータ記録用磁気記録媒体は、システム毎に決められており、例えば、IBMの規格による3480型、3490型、3590型、あるいは3570型対応の磁気記録媒体が知られている。これらの磁気記録媒体は、支持体上に層厚が2.0～3.0 μm 程度と比較的厚い単層構造の強磁

性粉末及び結合剤を含む磁性層が設けられた基本構成を有している。また、通常上記のようなデータ記録用の磁気記録媒体では、磁性層とは反対側の裏面に巻き乱れの防止や良好な走行耐久性を保つためにバック層が設けられている。

【0004】 上記のような単層構造の磁性層を有する磁気記録媒体は、昨今の大量のデータを保存する媒体としてニーズに十分対応できないという問題がある。このような要請に対して、例えば、薄膜磁気ヘッドが組み込まれた磁気記録システムに用いられる磁気記録媒体として、非磁性支持体上に無機質非磁性粉末を結合剤に分散してなる下層非磁性層と、該非磁性層の上に強磁性金属粉末を結合剤に分散してなる上層磁性層を設けた磁気記録媒体が提案されている（特開平8-227517号公報）。上記のように上層の磁性層を薄くすることで厚み損失による出力低下が抑制され、また高い記録密度が達成できるため、単層構造の磁性層を有する磁気記録媒体に比べてより大きな容量のデータの保存が可能となる。そしてここには、上層磁性層の厚みは、0.05～1.0 μm 、好ましくは、0.05～0.8 μm であるとの記載があり、また具体的には、厚さ10 μm のポリエチレンテレフタレート性支持体の一方の側に、厚さ2.7 μm の非磁性層及び保磁力H_cが1800エルステッドである強磁性金属粉末を含有する厚さ0.3 μm の磁性層が順に設けられたコンピュータデータ記録用の磁気記録媒体が記載されている。

【0005】 本出願人は、MRヘッドが組み込まれた磁気記録システムにおいて、該MRヘッドとこのシステムに用いられる磁気記録媒体との適応性について検討した。その検討によると、上記特開平8-227517号公報に記載の磁気記録媒体は、MRヘッドを用いる磁気記録再生システム、特にコンピュータデータ記録再生用のシステムにおいて必ずしも高い適応性を有しているとは云えないことが判明した。即ち、例えば、磁気記録媒体として、比較的厚い（0.3 μm ）磁性層を有するものを使用した場合には、磁性層の磁束が高くなるために、再生出力が出過ぎてMRヘッドが飽和し、再生波形が歪み、その結果、十分高いS/N値が得られず、エラーレートが増大し易くなったり、また一般に、高い記録密度を達成するためには記録再生波形（孤立再生反転波形）はよりシャープ（波形の半値幅が小さい）であることが望ましいが、磁性層が比較的厚い磁気記録媒体では、記録再生波形の半値幅が大きくなり、十分高い記録密度が得られないことが判明した。一方、非常に薄い（0.05 μm ）磁性層を有するものを使用した場合には、記録再生波形に歪みが生じ、その結果、同様に高いS/N値が得られず、また再生出力自体も低下し易くなることが判明した。磁気抵抗型の再生ヘッドを組み込んだ磁気記録再生システムに用いた場合に、エラーなどが生じにくく、速いデータ転送速度を実現でき、かつ高密度の記録

が可能な磁気記録媒体を提供することを目的に本出願人は特開平11-238225号公報のものを提案した。

【0006】特開平11-238225号公報には以下のような好ましい態様が提案されている。

(1) 磁性層の磁束 (Φ_m) が $0.02 \sim 0.095 \text{ G} \cdot \text{cm}$ (更に好ましくは $0.05 \sim 0.093 \text{ G} \cdot \text{cm}$ 、特に好ましくは、 $0.05 \sim 0.092 \text{ G} \cdot \text{cm}$) の範囲にある。

(2) 磁性層の厚みが好ましくは、 $0.1 \sim 0.28 \mu\text{m}$ (更に好ましくは、 $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$) の範囲にある。

(3) 強磁性粉末の保磁力 (H_c) が $1680 \sim 2050$ (更に好ましくは $1700 \sim 2000$) エルステッド (Oe) の範囲にある。

(4) 強磁性粉末が、磁性層の固形分中に $75 \sim 85$ 質量% (更に好ましくは、 $78 \sim 82$ 質量%) の範囲の量で含有されている。

(5) 磁性層のスイッチング・フィールド・ディストリビューション (SFD) の値が $0.1 \sim 0.32$ (更に好ましくは、 $0.15 \sim 0.28$ 、特に $0.18 \sim 0.25$) の範囲にある。

(6) 磁性層の長手方向の SQ (角型比) が 0.82 (更に好ましくは、 0.85 、特に、 0.88) 以上である。

(7) 磁気テープの全体の厚みが $5 \sim 10 \mu\text{m}$ (更に好ましくは、 $7 \sim 9.5 \mu\text{m}$ 、特に $7.5 \sim 9.5 \mu\text{m}$) の範囲にある。

【0007】(8) カーボンブラックが、 $10 \sim 30 \text{ m}\mu$ の微粒子状カーボンブラックと $150 \sim 300 \text{ m}\mu$ の粗粒子状カーボンブラックの異なる平均粒子サイズを持つ二種類のカーボンブラックを含む。

(9) バック層が更にモース硬度 $5 \sim 9$ の硬質無機質粉末を含む。

(10) 上記モース硬度 $5 \sim 9$ の無機質粉末の平均粒子サイズが $0.08 \sim 1 \mu\text{m}$ (更に好ましくは、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、特に、 $0.08 \sim 0.3 \text{ m}\mu$) の範囲にある。

(11) 上記モース硬度 $5 \sim 9$ の無機質粉末が α -アルミナである。

(12) バック層の厚さが $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲にある。

(13) 上記の磁気記録媒体が磁気抵抗型の再生ヘッドを用いる磁気記録再生システム用である。

(14) 上記の磁気テープがコンピュータデータ記録用である。

【0008】近年の磁気記録媒体において、磁気抵抗型ヘッド (MRヘッド) の特性に適合し、更に良好な電磁変換特性と耐久性および優れた保存安定性を示す磁気記録媒体の開発が望まれている。また、速いデータ転送速度でかつ高い密度の記録が可能なMR磁気ヘッドを組み

込んだ磁気記録再生システムに好適に用いられる磁気記録媒体が要求されている。本発明者は特開平11-238225号公報で開示された技術の改良を検討し、上記要望に適した磁気記録媒体の開発を試みた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、磁気抵抗型ヘッドの特性に適合し、良好な電磁変換特性と耐久性および優れた保存安定性を示す磁気記録媒体であって、更に、速いデータ転送速度でかつ高い密度の記録が可能なMR磁気ヘッドを組み込んだ磁気記録再生システムに好適に用いられる磁気記録媒体を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような磁気記録再生システムに最適化した磁気記録媒体を求めて更に研究を進めた。その結果、本発明者は、MRヘッドの再生出力および高S/N化の最適化のため、磁性層の厚みを従来に比べて特定の範囲に設定し、かつ磁気記録媒体の磁性層の残留磁束及びORを特定化することで、MRヘッドが飽和することなく、高いS/N値が得られ、かつ高い記録密度をも達成できる良好な電磁変換特性を有する磁気記録再生システムに有利に用いることができる磁気記録媒体を製造できることを見出した。

【0011】本発明は、支持体の一方の面に、非磁性粉末及び結合剤を含む実質的に非磁性である非磁性層と、強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層とをこの順に有し、そして該支持体の他方の面にカーボンブラックを含むバック層を有する磁気記録媒体であって、磁性層の厚みが $0.15 \sim 0.25 \mu\text{m}$ の範囲にあり、磁性層の残留磁束が $50 \sim 60 \text{ mT} \cdot \mu\text{m}$ の範囲にあり、 60°C 、 $90\% \text{ RH}$ 中に1週間保存後の磁性層の残留磁束の減少が1%未満であり、かつ磁性層のOR (テープ長手方向の角型比/テープ幅方向の角型比) が 2.0 以上であることを特徴とする磁気記録媒体にある。

【0012】本発明の磁気記録媒体は以下の態様であることが好ましい。

(1) 磁性層の厚みが $0.16 \sim 0.24 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 磁性層のORが 2.2 以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

(3) 磁性層の長手方向 (配向方向) の保磁力 (H_c) が $135.3 \sim 159.0 \text{ kA/m}$ (更に好ましくは $139.3 \sim 155.2 \text{ kA/m}$) の範囲であることを特徴とする磁気記録媒体。

(4) 磁性層の保持力角型比 (S^*) が 0.67 以上 (更に好ましくは 0.69 以上) であることを特徴とする磁気記録媒体。

(5) 磁気記録媒体の全体の平均厚みが $8.5 \sim 9.5 \mu\text{m}$ (更に好ましくは $8.6 \sim 9.2 \mu\text{m}$) の範囲であることを特徴とする磁気記録媒体。

(6) 強磁性粉末が透過型電子顕微鏡により求められる平均長軸長 $0.7 \sim 1.1 \mu\text{m}$ であり、平均軸比（軸比：個々の粒子の長軸長／短軸長）が $4 \sim 10$ （更に好ましくは $5 \sim 8$ ）であり、上記平均長軸長および平均軸比の変動率が 30% 以下（更に好ましくは 25% 以下）であることを特徴とする磁気記録媒体。

(7) 強磁性粉末が鉄を主成分とする強磁性金属粉末であり、該強磁性金属粉末は鉄に対しコバルトおよびアルミニウムをそれぞれ $5 \sim 15$ 原子%（更に好ましくは $7 \sim 12$ 原子%）、イットリウムおよびマグネシウムをそれぞれ $0.1 \sim 5.0$ 原子%（更に好ましくは $0.5 \sim 3.0$ 原子%）含有し、飽和磁化量（ σ_s ）が、 $115 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 以上 $130 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 未満（更に好ましくは $118 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg} \sim 128 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ ）であることを特徴とする磁気記録媒体。

(8) 強磁性金属粉末は酸解離定数 $pK_a 4.0$ 以下の有機りん化合物（特に好ましくはフェニルホスホン酸）で処理されていることを特徴とする磁気記録媒体。

(9) 支持体が PEN（ポリエチレンナフタレート）であり、その平均厚みが $5 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

(10) 磁気抵抗型の再生ヘッドを用いる磁気記録再生システム用であることを特徴とする磁気記録媒体。

(11) コンピュータデータ記録用であることを特徴とする磁気記録媒体。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の磁気記録媒体について説明する。本発明の磁気記録媒体は、支持体の一方の面に、非磁性粉末及び結合剤を含む実質的に非磁性である非磁性層と、強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層とをこの順に有し、そして該支持体の他方の面にカーボンブラックを含むバック層を有する。本発明は、磁性層の厚みが $0.15 \sim 0.25 \mu\text{m}$ の範囲にあり、磁性層の残留磁束が $50 \sim 60 \text{ mT} \cdot \mu\text{m}$ の範囲にあり、 60°C 、 $90\% \text{RH}$ 中に 1 週間保存後の磁性層の残留磁束の減少が 1% 未満であり、かつ磁性層の OR が 2.0 以上であることを特徴とするものである。磁性層の厚みは更に好ましくは $0.16 \sim 0.24 \mu\text{m}$ の範囲であり、磁性層の残留磁束は更に好ましくは $50 \sim 58 \text{ mT} \cdot \mu\text{m}$ 範囲であり、 60°C 、 $90\% \text{RH}$ 中に 1 週間保存後の磁性層の残留磁束の減少が 1% 未満であり、かつ磁性層の OR は更に好ましくは 2.2 以上であることを特徴とする磁気記録媒体である。

【0014】まず、本発明の特徴的な要件である磁性層について詳述する。尚、磁性層を上層または上層磁性層ともいう。磁性層の残留磁束を $50 \sim 60 \text{ mT} \cdot \mu\text{m}$ の範囲に設定する手段は特に限定されない。本発明において、(1) 磁性層の厚みを比較的薄い特定の範囲に調整する方法、(2) 強磁性粉末として適当な保磁力と飽和磁化量（ σ_s ： $115 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 以上 $130 \text{ A} \cdot \text{m}^2$

／ kg 未満）を有する材料を使用する方法、そして

(3) 磁性層中の強磁性粉末の含有量（充填密度）を調整する方法を適宜組み合わせることが好ましい。磁性層の厚みは、上述したように $0.15 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 範囲である。これ以外の厚み範囲の場合は、磁性層の残留磁束が本発明で規定する範囲にあった場合でも記録再生波形の半値幅が大きくなり、十分高い記録密度を達成することが困難になる。また一般に保磁力の大きい強磁性粉末ほど高い記録密度が得られ易いが、そうするには、記録電流を高く設定する必要がある。しかし、記録電流を高くすると、高い再生出力が得られる反面、MRヘッドが飽和したり、また記録ヘッドが発熱し易くなる。その結果、記録ヘッドと一体となっている MRヘッドが劣化し、再生出力の低下や S/N 値も低下する傾向にある。

このようなことから、本発明で用いる強磁性粉末の保磁力は、 $136.0 \sim 155.0 \text{ kA/m}$ （更に好ましくは、 $140.0 \sim 148.0 \text{ kA/m}$ ）の範囲にあることが好ましい。また、磁気記録媒体の S/N 比を向上させるためには、出力を上げるかノイズを低減する必要があるが、一方で長期間の保存経時安定性を図ることが、特にコンピュータデータ記録用媒体には重要となっている。本発明では保存安定性を十分に確保するために、 60°C 、 $90\% \text{RH}$ 中に 1 週間保存後の磁性層の残留磁束の減少が 1% 未満となる磁気記録媒体であり、 S/N 比を向上させるために、特に磁性層の OR を制御することが有効であることを見出した。OR は 2.0 以上（更に好ましくは 2.2 以上）であることが好ましい。OR は、（テープ長手方向の角型比／テープ幅方向の角型比）で求められるが、ここで、テープ長手方向の角型比とは、テープ長手方向に磁界を印加して測定した $B-H$ カーブの残留磁束 Φ_r ／飽和磁束 Φ_m を表わし（ SQ_1 とする）、テープ幅方向の角型比とは、テープ幅方向に磁界を印加して測定した $B-H$ カーブの残留磁束 Φ_r ／飽和磁束 Φ_m を表わす（ SQ_2 とする）。即ち、 $OR = SQ_1 / SQ_2$ である。また、磁性層の長手方向（配向方向）の保磁力角型比 S^* が 0.67 以上（更に好ましくは 0.69 以上）であることも有効である。この保磁力角型比 S^* は、以下により定義される。保磁力角型比 $S^* = H_r / H_c$ （ここで、 H_r は $B-H$ カーブの H_c における接線が残留磁束 Φ_r 又は残留磁束密度（ B_r ）と同じ値になる磁界強度を示す。）

上記磁性層の残留磁束は、長手方向（配向方向）の残留磁束密度（ B_r ）に磁性層厚みを乗じることにより得られる値である。この残留磁束密度（ B_r ）は、 150 mT 以上 400 mT 以下の範囲が好ましい。磁性層の長手方向（配向方向）の保磁力 H_c は $135.3 \sim 159.0 \text{ kA/m}$ （更に好ましくは $139.3 \sim 155.2 \text{ kA/m}$ ）の範囲にあることが好ましい。更に、磁性層中の強磁性粉末は、磁性層の固形分中に $75 \sim 85$ 質量%（更に好ましくは、 $78 \sim 82$ 質量%）の範囲の量で含

有されていることが好ましい。

【0015】60℃、90%RH中に1週間保存後の磁性層の残留磁束の減少(Δ 残留磁束)は、強磁性粉末表面を改質または特定の物質で処理することにより、その減少幅を1%未満と小さくできる。その強磁性粉末を用いるときには、上記残留磁束及びORをも満足させなければならない。強磁性粉末表面を改質する手段としては、上記(7)に記載のように元素組成が特定の強磁性粉末を選定したり、上記(8)に記載のように強磁性粉末表面を酸解離定数 pK_a 4.0以下の有機りん化合物で処理することが挙げられる。

【0016】上記のような特徴を有する磁性層は強磁性粉末および結合剤から形成されている。また磁性層には、通常、導電性粉末(例、カーボンブラック)、研磨剤、そして潤滑剤が含まれている。磁性層に含まれる強磁性粉末としては、飽和磁化量(σ_s)が、 $115 A \cdot m^2/kg$ 以上 $130 A \cdot m^2/kg$ 未満(更に好ましくは $118 A \cdot m^2/kg \sim 128 A \cdot m^2/kg$)であり、強磁性粉末が平均長軸長 $0.7 \sim 1.1 \mu m$ であり、平均軸比 $4 \sim 10$ (更に好ましくは $5 \sim 8$)であり、上記平均長軸長および平均軸比の変動率が30%以下(更に好ましくは25%以下)である強磁性金属粉末が特に好ましい。これらの特性を有する強磁性金属粉末は、出発物質であるゲーサイトの枝分かれを少なくし、かつ粒度分布を狭くすること、ヘマタイトにする際の加熱脱水処理工程の条件をコントロールすること、メタルに還元する際の焼結防止を図ること等の組み合わせにより達成できる。なお、強磁性粉末には少量の水酸化物又は酸化物が含まれていてもよい。

【0017】本願明細書において、上記強磁性金属粉末の他、カーボンブラック、研磨剤等種々の粉体のサイズ(以下、「粉体サイズ」と言う)は、高分解能透過型電子顕微鏡写真より求められる。即ち、粉体サイズは、■粉体の形状が針状、紡錘状、柱状(ただし、高さが底面の最大長径より大きい)等の場合は、粉体を構成する長軸の長さ、即ち長軸長で表され、■粉体の形状が板状乃至柱状(ただし、厚さ乃至高さが板面乃至底面の最大長径より小さい)場合は、その板面乃至底面の最大長径で表され、■カーボンブラックのように粉体の形状が球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粉体を構成する長軸を特定できない場合は、円相当径で表される。円相当径とは、円投影法で求められるものを言う。

【0018】また、該粉体の平均粉体サイズは、上記粉体サイズの算術平均であり、約200個の粉体について上記の如く測定を実施して求めたものである。また、該粉体の平均軸比は、上記測定において粉体の短軸の長さ、即ち短軸長を測定し、各粉体の(長軸長/短軸長)の値の算術平均を指す。ここで、短軸長とは、上記粉体サイズの定義で■の場合は、粉体を構成する短軸の長さ

を、同じく■の場合は、厚さ乃至高さを各々指し、■の場合は、長軸と短軸の区別がないから、(長軸長/短軸長)は便宜上、1とみなす。

【0019】そして、粉体の形状が特定の形状の場合、例えば、上記粉体サイズの定義■の場合は、平均粉体サイズを平均長軸長と言い、同定義■の場合は平均粉体サイズを平均板径と言い、(最大長径/厚さ乃至高さ)の算術平均を平均板状比という。同定義■の場合は平均粉体サイズを平均粒子径という。また、各サイズの変動係数は、該サイズの標準偏差をその平均のサイズで除した%値を指す。

【0020】上記強磁性粉末は、その粒子の比表面積が好ましくは $30 \sim 70 m^2/g$ (更に好ましくは $40 \sim 65 m^2/g$)であって、X線回折法から求められる結晶子サイズは、 $50 \sim 220 \text{ \AA}$ (更に好ましくは $80 \sim 180 \text{ \AA}$)である。比表面積が余り小さいと高密度記録に充分に対応できなくなり、又余り大き過ぎても分散が充分に行えず、従って平滑な面の磁性層が形成できなくなるため同様に高密度記録に対応できなくなる。結晶子サイズが小さいと減磁が大きくなり、保存安定性が劣り、大きすぎるとノイズが増大し、高密度記録に充分に対応できなくなる。

【0021】強磁性粉末には主成分のFeの他に、C、O、N、Al、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mg、Mn、Zn、Ni、Sr、H及びBの内の少なくとも一つの原子を含んでいてもかまわない。好ましくは磁性層に含まれる強磁性粉末が鉄を主成分とする強磁性金属粉末であり、該強磁性金属粉末は鉄に対しコバルトおよびアルミニウムをそれぞれ5~15原子%(更に好ましくは7~12原子%)、イットリウムおよびマグネシウムをそれぞれ0.1~5.0原子%(更に好ましくは0.5~3.0原子%)含有し、強磁性金属核の表層部に約1.5~3.0nmの酸化膜層が存在していることが好ましい。更に該強磁性金属粉末は酸解離定数 pK_a 4.0以下の有機りん化合物(特に好ましくはフェニルホスホン酸)で処理されていることが好ましい。

【0022】本発明では、特に強磁性粉末が強磁性金属粉末であり強磁性金属粉末は酸解離定数 pK_a 4.0以下の有機りん化合物(特に好ましくはフェニルホスホン酸)で処理されていることが好ましい。有機りん化合物としては α -ナフチルリン酸、フェニルリン酸、ジフェニルリン酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸等が上げられる。更に詳しくは特開平11-134642号公報に記載されている。

【0023】強磁性粉末は、分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前に予め処理を行ってもかま

わない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、及び特公昭48-39639号の各公報、そして米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、及び同3389014号の各明細書に記載されている処理方法を利用することができる。

【0024】強磁性粉末の含水率は0.01~2質量%、好ましくは0.1~1.8質量%、更に好ましくは0.5~1.6質量%とすることが好ましい。また結合剤（樹脂）の種類によって含水率を最適化することが好ましい。強磁性粉末のpHは用いる結合剤との組み合わせにより最適化することが好ましく、そのpHは通常4~12の範囲、好ましくは5~10の範囲、更に好ましくは7.5から10の範囲である。表面処理を施す際のその使用量は、通常強磁性粉末に対して、0.1~10質量%である。表面処理を施すことにより、脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m²以下に抑えることができる。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Al、Mg及びSrなどの無機イオンが含まれる場合があるが、その含有量は5000ppm以下（更に好ましくは500ppm以下）であれば特性に影響を与えることはない。尚、上記のような強磁性粉末及びその製造方法は、例えば、特開平7-22224号公報、特開平10-83906号公報、特開平10-64711号公報、特開平10-340805号公報、特開平11-11951号公報等に記載されている。具体例としては、Fe塩またはFe塩とCo塩の水溶液からゲータイトを形成し、この懸濁液にCo含有化合物、Al含有化合物、希土類元素の化合物、更にはMg含有化合物あるいは前述する元素の化合物の水溶液を添加、混合し、これらの含有されたゲータイト懸濁液を調製し、該懸濁液を造粒、乾燥し、還元し、次いで徐酸化し強磁性金属粉末を得る方法、単分散ヘマタイト粒子あるいは必要によりこれをゲータイト化したものをCo含有化合物、Al含有化合物、希土類元素の化合物、更にはMg含有化合物等で処理し、次いで還元する方法等が挙げられる。なお、ゲータイトを形成する過程でMg含有化合物および一部のAl化合物を添加してよい。

【0025】磁性層のカーボンブラックは、磁性層の表面電気抵抗（R_s）の低減、動摩擦係数（μ_k値）の低減、走行耐久性の向上、及び磁性層の平滑な表面性を確保する等の種々の目的で添加される。カーボンブラックは、その平均粒子径が5~350nm（更に好ましくは、10~300nm）の範囲にあることが好ましい。またその比表面積は、5~500m²/g（更に好まし

くは、50~300m²/g）であることが好ましい。DBP吸油量は、10~1000ml/100g（更に好ましくは、50~300ml/100g）の範囲にあることが好ましい。またpHは、2~10、含水率は、0.1~10%、そしてタップ密度は、0.1~1g/mlであることが好ましい。

【0026】カーボンブラックは様々な製法で得たものが使用できる。使用できるカーボンブラックの例としては、ファーンズブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック及びランプブラックを挙げることができる。カーボンブラックの具体的な商品例としては、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72（以上、キャボット社製）、#35、#50、#55、#60及び#80（以上、旭カーボン（株）製）、#3950B、#3750B、#3250B、#2400B、#2300B、#1000、#900、#40、#30、及び#10B（以上、三菱化学（株）製）、CONDUCTEX SC、RAVEN、150、50、40、15（以上、コロンビアカーボン社製）、ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックECDJ-500およびケッチェンブラックECDJ-600（以上、ライオンアグゾ（株）製）を挙げることができる。カーボンブラックの通常の添加量は、強磁性粉末100質量部に対して、0.1~30質量部（好ましくは、0.2~15質量部）の範囲にある。

【0027】磁性層の研磨剤としては、例えば、溶融アルミナ、α-アルミナ、炭化珪素、酸化クロム（Cr₂O₃）、コランダム、人造コランダム、ダイアモンド、人造ダイアモンド、ザクロ石、エメリー（主成分：コランダムと磁鉄鉱）を挙げることができる。これらの研磨剤は、モース硬度5以上（好ましくは、6以上、特に好ましくは、8以上）であり、平均粒子径が、0.05~1μm（更に好ましくは、0.2~0.8μm）の大きさのものが好ましい。研磨剤の添加量は、通常、強磁性粉末100質量部に対して、3~25質量部（好ましくは、3~20質量部）の範囲にある。

【0028】磁性層の潤滑剤は、磁性層表面ににじみ入ることによって、磁性層表面と磁気ヘッドとの摩擦を緩和し、摺接状態を円滑に維持させるために添加される。潤滑剤としては、例えば、脂肪酸及び脂肪酸エステルを挙げることができる。脂肪酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アラキシン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、及びパルミトレイン酸等の脂肪族カルボン酸又はこれらの混合物を挙げることができる。

【0029】また脂肪酸エステルとしては、例えば、ブチルステアレート、sec-ブチルステアレート、イソプロピルステアレート、ブチルオレエート、アミルステ

アレート、3-メチルブチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-ヘキシルデシルステアレート、ブチルパルミテート、2-エチルヘキシルミリステート、ブチルステアレートとブチルパルミテートとの混合物、オレイルオレエート、ブトキシエチルステアレート、2-ブトキシ-1-プロピルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でアシル化したもの、ジエチレングリコールジパルミテート、ヘキサメチレンジオールをミリスチン酸でアシル化してジオールとしたもの、そしてグリセリンのオレエート等の種々のエステル化合物を挙げることができる。上記のような脂肪酸、及び脂肪酸エステルは、単独あるいは二以上の化合物を組み合わせて使用することができる。潤滑剤の通常の含有量は、強磁性粉末100質量部に対して、0.2~20質量部（好ましくは、0.5~10質量部）の範囲にある。

【0030】磁性層、非磁性層の結合剤としては、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、数平均分子量が1,000~2,000、000、好ましくは10,000~100,000、000、重合度が約50~1,000程度のものがある。

【0031】このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。共重合体としては、例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル-スチレン共重合体、メタアクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタアクリル酸エステル-スチレン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、クロロビニルエーテル-アクリル酸エステル共重合体を挙げることができる。

【0032】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの

樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0033】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、（以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基）、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3$ （Rは炭化水素基）、 $-\text{OH}$ 、エポキシ基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{CN}$ 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1}\sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2}\sim 10^{-6}$ モル/gである。

【0034】ポリウレタン分子末端には少なくとも1個ずつ、合計2個以上のOH基を有することが好ましい。OH基は硬化剤であるポリイソシアネートと架橋して3次元の網状構造を形成するので、分子中に多数含むほど好ましい。特にOH基は分子末端にある方が硬化剤との反応性が高いので好ましい。分子末端にOH基を3個以上有することが好ましく、4個以上有することが特に好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、破断伸びが100~2000%、破断応力は $0.05\sim 10\text{Kg/mm}^2$ （ $0.49\sim 98\text{MPa}$ ）、降伏点は $0.05\sim 10\text{Kg/mm}^2$ （ $0.49\sim 98\text{MPa}$ ）が好ましい。

【0035】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としては塩化ビニル系共重合体としてユニオンカーバイト社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR

555、400X-110A、ポリウレタン樹脂として日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、パーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化社製ポリカーボネートポリウレタン、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化学社製ポリウレタン、MX5004、三洋化成社製ポリウレタン、サンブレンスP-150、旭化成社製ポリウレタン、サランF310、F210などが挙げられる。

【0036】磁性層中の結合剤は、強磁性粉末100質量部に対して、通常5〜50質量部（好ましくは10〜30質量部）の範囲で用いられる。なお、磁性層に結合剤として塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリイソシアネートを組み合わせて用いる場合は、全結合剤中に、塩化ビニル系樹脂が5〜70質量%、ポリウレタン樹脂が2〜50質量%、そしてポリイソシアネートが2〜50質量%の範囲の量で含まれるように用いることが好ましい。

【0037】非磁性層の結合剤としては、前述した磁性層にて記載した結合剤を用いることができる。結合剤は、非磁性層の非磁性粉末100質量部に対して、通常5〜50質量部（好ましくは、15〜45質量部）の範囲である。なお、非磁性層に結合剤として塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリイソシアネートを組み合わせて用いる場合は、全結合剤中に、塩化ビニル系樹脂が5〜70質量%、ポリウレタン樹脂が5〜60質量%、そしてポリイソシアネートが5〜50質量%の範囲の量で含まれるように用いることが好ましい。なお、非磁性層においても前述した磁性層に添加することができる分散剤やその他の添加剤を添加することができる。

【0038】本発明において、磁性層の結合剤は、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、及びニトロセルロースの中から選ばれる少なくとも1種の樹脂と、ポリウレタン樹脂との組合せ、あるいはこれらに更に硬化剤としてのポリイソシアネートを加えた組み合わせで構成されていることが好ましい。

【0039】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、ま

た、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。

【0040】磁性層を形成するための塗布液には、強磁性粉末、カーボンブラックなどの粉末を結合剤中に良好に分散させるために、分散剤を添加することができる。また必要に応じて、可塑剤、カーボンブラック以外の導電性粒子（帯電防止剤）、防黴剤などを添加することができる。分散剤としては、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸等の炭素数12〜18個の脂肪酸（RCOOH、Rは炭素数11〜17個のアルキル基、又はアルケニル基）、前記脂肪酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる金属石けん、前記の脂肪酸エステル、フッ素を含有した化合物、前記脂肪酸のアミド、ポリアルキレンオキサイドアルキルリン酸エステル、レシチン、トリアルキルポリオレフィンオキシ第四級アンモニウム塩（アルキルは炭素数1〜5個、オレフィン基は、エチレン、プロピレンなど）、硫酸塩、及び銅フタロシアニン等を使用することができる。これらは、単独でも組み合わせて使用しても良い。分散剤は、結合剤100質量部に対して0.5〜20質量部の範囲で添加される。

【0041】〔カーボンブラック、研磨剤〕本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンエス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5〜500m²/g、DBP吸油量は10〜400ml/100g、平均粒子径は5nm〜100nm、pHは2〜10、含水率は0.1〜10質量%、タッブ密度は0.1〜1g/ml、が各々好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000（平均粒子径15nm）、1300（平均粒子径13nm）、1000（平均粒子径16nm）、900（平均粒子径15nm）、905、800（平均粒子径17nm）、700（平均粒子径18nm）、VULCAN XC-72（平均粒子径30nm）、旭カーボン社製、#80（平均粒子径20nm）、#60（平均粒子径49nm）、#55（平均粒子径68nm）、#50（平均粒子径94nm）

m)、#35 (平均粒子径94nm)、三菱化学社製、#2400B (平均粒子径15nm)、#2300 (平均粒子径15nm)、#900 (平均粒子径16nm)、#1000 (平均粒子径18nm)、#30 (平均粒子径30nm)、#40 (平均粒子径20nm)、#10B (平均粒子径84nm)、コロムビアカーボン社製、CONDUCTEX SC (平均粒子径17nm)、RAVEN 150 (平均粒子径18nm)、50 (平均粒子径21nm)、40 (平均粒子径24nm)、15 (平均粒子径27nm)、日本EC社製、ケッチェンブラックEC40 (平均粒子径30nm)、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は強磁性金属粉末に対する量の0.1~30質量%で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層磁性層、下層非磁性層でその種類、量、組合せを変え、粒子径、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0042】本発明の磁性層に用いられる研磨剤としては α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の平均粒子径は通常、0.01~2 μ mで、0.01~1 μ mが好ましく、0.01~0.5 μ mが更に好ましく、0.01~0.3 μ mが特に好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて平均粒子径の異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は0.3~2g/ml、含水率は0.1~5質量%、pHは2~11、比表面積は1~30m²/g

が各々好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には α -アルミナの例として住友化学社製AKP-12 (平均粒子径0.50 μ m)、AKP-15 (平均粒子径0.45 μ m)、AKP-20 (平均粒子径0.39 μ m)、AKP-30 (平均粒子径0.23 μ m)、AKP-50 (平均粒子径0.16 μ m)、HIT-20、HIT-30、HIT-55 (平均粒子径0.20 μ m)、HIT-60、HIT-70 (平均粒子径0.15 μ m)、HIT-80、HIT-100 (平均粒子径0.11 μ m)、レイノルズ社製、ERC-DBM (平均粒子径0.22 μ m)、HP-DBM (平均粒子径0.22 μ m)、HPS-DBM (平均粒子径0.19 μ m)、不二見研磨剤社製、WA10000 (平均粒子径0.29 μ m)、上村工業社製、UB20 (平均粒子径0.13 μ m)、酸化クロムの例として日本化学工業社製、G-5 (平均粒子径0.32 μ m)、クロメックスU2 (平均粒子径0.18 μ m)、クロメックスU1 (平均粒子径0.17 μ m)、 α -酸化鉄の例として戸田工業社製、TF100 (平均粒子径0.14 μ m)、TF140 (平均粒子径0.17 μ m)、炭化ケイ素の例としてイビデン社製、ペータランダムウルトラファイン (平均粒子径0.16 μ m)、二酸化珪素の例として昭和鉱業社製、B-3 (平均粒子径0.17 μ m)などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じて非磁性層に添加することもできる。非磁性層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、非磁性層の添加する研磨剤の粒径、量はむしろ最適値に設定すべきものである。

【0043】研磨剤として微粒子ダイヤモンドを使用することができる。本発明に使用することができるダイヤモンド微粒子は、平均粒子径が2.0 μ m以下が好ましく、0.01~1.0 μ mが更に好ましく、0.05~0.8 μ mが特に好ましく、0.05~0.3 μ mが最も好ましい。平均粒子径が0.01 μ m未満では添加量に対する耐久性向上の効果が低くなる傾向がある。2.0 μ mより大きいと耐久性は優れるもののノイズが高くなる傾向があり、本発明の目的は達成されない。

【0044】本発明においては、各ダイヤモンド微粒子の最大径をもって粒径とし、平均粒子径とは電子顕微鏡から無作為に抽出される500ヶの粒子の測定値の平均値を指す。ダイヤモンド微粒子の添加量は、強磁性金属粉末に対して通常、0.01~5質量%、好ましくは0.03~3.00質量%の範囲である。0.01質量%未満では、耐久性の確保が困難になり、5質量%を越えるとダイヤモンド添加によるノイズ低減効果が少なくなる。

【0045】ノイズ、耐久性の観点からダイヤモンド微

粒子の添加量及び平均粒子径は、上記範囲に規定されることが好ましいが、ノイズの観点からは、ダイヤモンドの添加量はできるだけ少ない方が好ましく、本発明の磁気記録媒体は、磁気記録再生装置にあったダイヤモンドの添加量、その平均粒子径を上記範囲から適宜選定することが好ましい。

【0046】また、ダイヤモンド微粒子の粒度分布としては、粒子径が平均粒子径の200%以上の粒子個数がダイヤモンド全個数中の5%以下であり、粒子径が平均粒子径の50%以下の粒子個数がダイヤモンド全個数中の20%以下であることが好ましい。本発明に使用されるダイヤモンド微粒子の粒子径の最大値は、通常、3.00 μ m、好ましくは2.00 μ m程度であり、その最小径は通常、0.01 μ m、好ましくは0.02 μ m程度である。

【0047】粒度分布の測定は、上記の粒子径の測定の際に平均粒子径を基準にその個数を計数して求める。ダイヤモンド微粒子は、その粒度分布も耐久性とノイズに影響する。粒度分布が上記範囲より広いと前述したように設定した平均粒子径に相当する効果がずれる。即ち、粒子径が大きすぎるものが多いとノイズを増大させたり、ヘッドを傷つけたりする。また、微小なものが多いと研磨効果が不充分となる。また、極端に粒度分布の狭いものはダイヤモンド微粒子の価格が高くなり、上記範囲とすることがコスト的にも有利である。

【0048】更に、本発明においてダイヤモンド微粒子に、従来使用されている研磨剤、例えば、アルミナ研磨剤と併用することもできる。耐久性とSN比への効果は、少量のダイヤモンド微粒子のみの方が良好だが、コスト他の理由でアルミナを強磁性金属粉末に対して好ましくは1~30質量%、更に好ましくは3~25質量%加えることもできる。この場合もダイヤモンド微粒子を含むためにアルミナ単独で耐久性に必要な添加量よりかなり減量することができ、耐久性の確保及びノイズの低減の観点からも好ましい。

【0049】ミクロンサイズダイヤモンドパウダーの製法としては■静的高圧法、■爆発法、■気相法の三つがある。■の静的高圧法は始めに数10 μ mより大きい結晶を造り、その結晶を粉碎してサブミクロンまでのダイヤモンド微粉を造る。■の爆発法は火薬を爆発させることによって発生する衝撃波で超高压を発生させ、黒煙をダイヤモンドに変換させる方法である。この方法で造られるダイヤモンドは一次粒子が20 \AA とも50 \AA ともいわれる多結晶体のダイヤモンドである。■の気相法は炭化水素のような炭素を含む気体状の化合物を水素ガスと共に常圧以下の密閉容器に送り込み、プラズマ等によって高温ゾーンを形成させ、原料化合物を分解させて、SiやMoの様な基板上にダイヤモンドを析出させる方法である。ダイヤモンド微粒子の具体例としてはランズスーパーアブレッシブ社(LANDS Superabr

asives, Co)のLS600F、LS600T、LS600Fコート品(ニッケル30%または56%コート品)、LS-NPM、BN2600、などがある。

これらは0~100 μ mの任意のサイズのダイヤモンド微粒子が得られ、好ましい。その他、東名ダイヤモンド工業社のIRM 0-1/4(平均粒子径0.12 μ m)、IRM 0-1(平均粒子径0.60 μ m)、MD200、MD150、MD100などが使用できる。

【0050】[添加剤]本発明の磁性層と非磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用され、組み合わせることにより総合的な性能向上が図れる。潤滑効果を示すものとしては物質の表面同士の摩擦の際、生じる凝着を著しく低減させる作用を示す潤滑剤が使用され

る。潤滑剤には2つの型のものがある。磁気記録媒体に使用される潤滑剤は完全に流体潤滑か境界潤滑であるか判定することはできないが、一般的概念で分類すれば流体潤滑を示す高級脂肪酸エステル、流動パラフィン、シリコン誘導体などや境界潤滑を示す長鎖脂肪酸、フッ素系界面活性剤、含フッ素系高分子などに分類される。塗布型媒体では潤滑剤は結合剤に溶解した状態または一部は強磁性金属粉末表面に吸着した状態で存在するものであり、磁性層表面に潤滑剤が移行してくるが、その移行速度は結合剤と潤滑剤との相溶性の良否によって決まる。

結合剤と潤滑剤との相溶性が高いときは移行速度が小さく、相溶性の低いときには早くなる。相溶性の良否に対する一つの考え方として両者の溶解パラメーターの比較がある。流体潤滑には非極性潤滑剤が有効であり、境界潤滑には極性潤滑剤が有効である。本発明においては好ましくはこれら特性の異なる流体潤滑を示す高級脂肪酸エステルと境界潤滑を示す長鎖脂肪酸とを合わせて、少なくとも3種組み合わせることにより、大容量、高密度、高耐久性を発揮することができるのである。これらに組み合わせる固体潤滑剤を使用することもできる。固体潤滑剤としては例えば二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛などが使用される。境界潤滑を示す長鎖脂肪酸としては、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)、および、これらの金属塩(Li、Na、K、Cuなど)が挙げられる。

フッ素系界面活性剤、含フッ素系高分子としてはフッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩などが挙げられる。流体潤滑を示す高級脂肪酸エステルとしては、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂

脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステルなどが挙げられる。また流動パラフィン、そしてシリコン誘導体としてジアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数1～5個）、ジアルコキシポリシロキサン（アルコキシは炭素数1～4個）、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン（アルキルは炭素数1～5個、アルコキシは炭素数1～4個）、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数1～5個）などのシリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコンなどが挙げられる。

【0051】その他の潤滑剤として炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、フッ素含有アルコールなどのアルコール、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレングリコール、ポリエチレンオキシドワックスなどのポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミンなどが挙げられる。

【0052】帯電防止効果、分散効果、可塑効果などを示すものとしてフェニルホスホン酸、具体的には日産化学（株）社の「PPA」など、 α -ナフチル燐酸、フェニル燐酸、ジフェニル燐酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、などが使用できる。

【0053】本発明において使用される潤滑剤は特に脂肪酸と脂肪酸エステルが好ましく、更にこれらに加えて別異の潤滑剤、添加剤も組み合わせて使用することができる。これらの具体例を以下に挙げる。まず脂肪酸では、飽和脂肪酸としてカプリル酸（ $C_7H_{15}COOH$ 、融点16℃）、ペラルゴン酸（ $C_8H_{17}COOH$ 、融点15℃）、カプリン酸（ $C_9H_{19}COOH$ 、融点31.5℃）、ウンデシル酸（ $C_{10}H_{21}COOH$ 、融点28.6℃）、ラウリン酸（ $C_{11}H_{23}COOH$ 、融点44℃）具体的には日本油脂（株）社の「NAA-122」など、トリデシル酸（ $C_{12}H_{25}COOH$ 、融点45.5℃）、ミリスチン酸（ $C_{13}H_{27}COOH$ 、融点58℃）具体的には日本油脂（株）社の「NAA-142」など、ペンタデシル酸（ $C_{14}H_{29}COOH$ 、融点53～54℃）、パルミチン酸（ $C_{15}H_{31}COOH$ 、融点63～64℃）具体的には日本油脂（株）社の「NAA-160」など、ヘプタデシル酸（ $C_{16}H_{33}COOH$ 、融点60～61℃）、ステアリン酸（ $C_{17}H_{35}COOH$ 、融点

71.5～72℃）具体的には日本油脂（株）社の「NAA-173K」など、ノナデカン酸（ $C_{18}H_{37}COOH$ 、融点68.7℃）、アラキン酸（ $C_{19}H_{39}COOH$ 、融点77℃）、ベヘン酸（ $C_{21}H_{43}COOH$ 、融点81～82℃）などが挙げられる。不飽和脂肪酸としてオレイン酸（ $C_{17}H_{33}COOH$ （cis）、融点16℃）具体的には関東化学（株）社の「オレイン酸」など、エライジン酸（ $C_{17}H_{33}COOH$ （trans）、融点44～45℃）具体的には和光純薬（株）社の「エライジン酸」など、セトレイン酸（ $C_{21}H_{41}COOH$ 、融点33.7℃）、エルカ酸（ $C_{21}H_{41}COOH$ 、融点33.4～34℃）具体的には日本油脂（株）社の「エルカ酸」など、ブラシジン酸（ $C_{21}H_{41}COOH$ （trans）、融点61.5℃）、リノール酸（ $C_{17}H_{31}COOH$ 、沸点228℃（14mm））、リノレン酸（ $C_{17}H_{29}COOH$ 、沸点197℃（4mm））などが挙げられる。分岐飽和脂肪酸としてはイソステアリン酸（ $CH_3CH(CH_3)(CH_2)_{14}COOH$ 、融点67.6～68.1℃）などが挙げられる。

【0054】エステル類ではラウリン酸エステルとしてイソセチルラウレート（ $C_{11}H_{23}COOCH_2CH(C_6H_{13})C_8H_{17}$ ）、オレイルラウレート（ $C_{11}H_{23}COOC_{18}H_{35}$ ）、ステアシルラウレート（ $C_{11}H_{23}COOC_{18}H_{37}$ ）、ミリスチン酸エステルとしてイソプロピルミリスレート（ $C_{13}H_{27}COOCH(CH_3)_2$ ）、具体的には新日本理化（株）社の「エヌジェルブIPM」など、ブチルミリスレート（ $C_{13}H_{27}COOC_4H_9$ ）など、イソブチルミリスレート（ $C_{13}H_{27}COOiso-C_4H_9$ ）具体的には新日本理化（株）社の「エヌジェルブIBM」など、ヘプチルミリスレート（ $C_{13}H_{27}COOC_7H_{15}$ ）、オクチルミリスレート（ $C_{13}H_{27}COOC_8H_{17}$ ）、イソオクチルミリスレート（ $C_{13}H_{27}COOC_8H_{17}$ ）、イソセチルミリスレート（ $C_{13}H_{27}COOCH_2CH(C_6H_{13})C_8H_{17}$ ）などが挙げられる。

【0055】パルミチン酸エステルとしてオクチルパルミテート（ $C_{15}H_{31}COOC_8H_{17}$ ）、デシルパルミテート（ $C_{15}H_{31}COOC_{10}H_{21}$ ）、イソオクチルパルミテート（ $C_{15}H_{31}COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ ）、イソセチルパルミテート（ $C_{15}H_{31}COOCH_2CH(C_6H_{13})C_8H_{17}$ ）、2-オクチルドデシルパルミテート（ $C_{15}H_{31}COOCH_2CH(C_8H_{17})C_{12}H_{25}$ ）、2-ヘキシルドデシルパルミテート（ $C_{15}H_{31}COOCH_2CH(C_6H_{13})C_{12}H_{25}$ ）、オレイルパルミテート（ $C_{15}H_{31}COOC_{18}H_{35}$ ）などが挙げられる。

【0056】ステアリン酸エステルとしてプロピルステアレート（ $C_{17}H_{35}COOC_3H_7$ ）、イソプロピルステアレート（ $C_{17}H_{35}COOCH(CH_3)_2$ ）、ブチルステアレート（ $C_{17}H_{35}COOC_4H_9$ ）具体的には日本油

【0058】イソステアリン酸エステルとしてイソセチルイソステアレート ($\text{isoC}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{C}_8\text{H}_{17}$) 具体的には高級アルコール社の「I. C. I. S」など、オレイルイソステアレート ($\text{isoC}_{17}\text{H}_{35}\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$)、ステアリルイソステアレート ($\text{isoC}_{17}\text{H}_{35}\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$)、イソステア

【0062】シリコン化合物として信越化学(株)社の「TAV-3630」、「TA-3」、「KF-69」が挙げられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニ

ウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベタイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0063】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的效果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面への滲み出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面への滲み出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として強磁性金属粉末または非磁性粉末に対し、0.1質量%~50質量%、好ましくは0.5質量%~25質量%の範囲で選択される。

【0064】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性金属粉末と混合する場合、強磁性金属粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0065】〔層構成〕本発明の磁気記録媒体の厚み構成は支持体は、5~7 μm （更に好ましくは、5~6.5 μm ）の範囲の平均厚さのものが使用される。

【0066】支持体と非磁性層または磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗り層厚みは通常、0.01~0.5 μm 、好ましくは0.02~0.5 μm である。帯電防止やカール補正などの効果を出すために非磁性層、磁性層側と反対側にバックコート層を設ける。この厚みは0.1~4 μm 、好ましくは0.3~2.0 μm である。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0067】非磁性層について詳述する。非磁性層は、下層または下層非磁性層ともいう。非磁性層は、非磁性粉末及び結合剤を含む実質的に非磁性の層である。この

非磁性層は、上層磁性層の電磁変換特性に影響を与えないように実質的に非磁性であることが必要であるが、磁性層の電磁変換特性に悪影響を与えなければ磁性粉末が含まれていても特に問題とはならない。また非磁性層には通常、これらの成分以外に潤滑剤が含まれている。

【0068】本発明の下層に用いられる非磁性粉末としては、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、ヘマタイト、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せで使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 α 酸化鉄である。これら無機粉末の平均粒子径は0.005~2 μm が好ましいが、必要に応じて平均粒子径の異なる無機粉末を組み合わせたり、単独の無機粉末でも粒度分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは無機粉末の粒子径は0.01 μm ~0.2 μm である。特に、無機粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径0.08 μm 以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、平均長軸長が0.3 μm 以下が好ましく、0.2 μm 以下がさらに好ましく、0.10 μm 以下が特に好ましい。軸比は3~12が好ましく、4~9が更に好ましい。タップ密度は通常、0.05~2g/ml、好ましくは0.2~1.5g/mlである。無機粉末の含水率は通常、0.1~5質量%、好ましくは0.2~3質量%、更に好ましくは0.3~1.5質量%である。無機粉末のpHは通常、2~11であるが、pHは5.5~10の間が特に好ましい。無機粉末の比表面積は通常、1~100m²/g、好ましくは5~80m²/g、更に好ましくは10~70m²/gである。無機粉末の結晶子サイズは0.004 μm ~1 μm が好ましく、0.04 μm ~0.1 μm が更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は通常、5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は通常、1~12、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。モース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。無機粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は通常、1~20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは2~15 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは3~8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。pHは3~6の間にあることが好ましい。

これらの無機粉末の表面には表面処理が施されて Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 が存在することが好ましい。特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを存在させた後にその表層にシリカを存在させる方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0069】本発明の下層に用いられる無機粉末の具体的な例としては、アルミナとして住友化学製HIT-100（平均粒子径0.11 μm ）、ZAG1、酸化鉄として昭和電工製ナノタイト（平均粒子径0.06 μm ）、酸化鉄として戸田工業社製 α ヘマタイトDPN-250、DPN-250BX（平均長軸長0.16 μm 、平均短軸長0.02 μm 、軸比7.45）、DPN-245、DPN-270BX、DPN-550BX、DPN-550RX（平均長軸長0.15 μm 、平均短軸長0.02 μm 、軸比7.5）、DPN-650RX、チタン工業製 α ヘマタイト α -40、石原産業製 α ヘマタイトE270、E271、E300、E303、酸化チタンとして石原産業製酸化チタンTTO-51B（平均粒子径0.01~0.03 μm ）、TTO-55A（平均粒子径0.03~0.05 μm ）、TTO-55B（平均粒子径0.03~0.05 μm ）、TTO-55C（平均粒子径0.03~0.05 μm ）、TTO-55S（平均粒子径0.03~0.05 μm ）、TTO-55D（平均粒子径0.03~0.05 μm ）、SN-100、チタン工業製酸化チタンSTT-4D（平均粒子径0.013 μm ）、STT-30D（平均粒子径0.09 μm ）、STT-30（平均粒子径0.12 μm ）、STT-65C（平均粒子径0.12 μm ）、テイカ製酸化チタンMT-100S（平均粒子径0.015 μm ）、MT-100T（平均粒子径0.015 μm ）、MT-150W（平均粒子径0.015 μm ）、MT-500B（平均粒子径0.035 μm ）、MT-600B（平均粒子径0.050 μm ）、MT-100F、MT-500HD、堺化学製酸化亜鉛としてFINEX-25（平均粒子径0.5 μm ）、堺化学製硫酸バリウムとしてBF-1（平均粒子径0.05 μm ）、BF-10（平均粒子径0.06 μm ）、BF-20（平均粒子径0.03 μm ）、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO2P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい無機粉末は二酸化チタンと α -酸化鉄である。

【0070】例えば、 α -酸化鉄（ヘマタイト）は以下

のような諸条件の基で製造される。即ち、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末の製造は、針状ゲータイト粒子を前駆体粒子とする。針状ゲータイト粒子は例えば次のような方法で製造できる。

05 ■第一鉄水溶液に等量以上の水酸化アルカリ水溶液を加え、水酸化第一鉄コロイドを含むpH11以上の懸濁液を調製し、80℃以下の温度でこれに酸素含有ガスを通気して第一鉄イオンに酸化反応を行わさせ、針状ゲータイト粒子を生成させる方法。

10 【0071】■第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させ、得られる FeCO_3 を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して鉄イオンに酸化反応を行わさせ、紡錘状を呈した針状ゲータイト粒子を生成させる方法。

15 ■第一鉄塩水溶液に等量未満の水酸化アルカリ水溶液または炭酸アルカリ水溶液を添加し、得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して鉄イオンに酸化反応を行わさせ、針状ゲータイト核粒子を生成する。次いで、該針状ゲータイト核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し等量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、その後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法。

20 【0072】■第一鉄水溶液に等量未満の水酸化アルカリまたは炭酸アルカリ水溶液を添加して水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液を調製し、得られた水溶液に酸素含有ガスを通気して鉄イオンに酸化反応を行わさせ、これによって針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法。

30 【0073】尚、ゲータイト粒子の生成反応中に粒子粉末の特性向上等の為に通常添加されているNi、Zn、P、Si等の異種元素が添加されていても支障はない。前駆体粒子である針状ゲータイト粒子を200~500℃の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に350~800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをして針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を得る。尚、脱水または焼き鈍しされる針状ゲータイト粒子の表面にP、Si、B、Zr、Sb等の焼結防止剤が付着していても支障はない。350~800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをするのは、脱水されて得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に生じている空孔を焼き鈍しにより、粒子の極表面を熔融させて空孔をふさいで平滑な表面形態とさせる事が好ましいからである。

45 【0074】本発明において用いられる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末は、前記脱水または焼き鈍しをして得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子から次のようにして製造することができる。針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を水溶液中に分散して懸濁液を得る。得られた懸濁液にAl化合物を添加し、懸濁液のpHを調整するとともに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の表面にそのAl化合物で被覆し、次いで、濾過、水

洗、乾燥、粉碎、必要により更に脱気・圧密処理等を施す。用いられるAl化合物は酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することができる。この場合のAl化合物添加量は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対してAl換算で0.01~50質量%である。0.01質量%未満である場合には、結合剤樹脂中における分散が不十分であり、50質量%を超える場合には粒子表面に浮遊するAl化合物同士が相互作用するために好ましくない。本発明における下層の無機粉末においては、Al化合物とともにSi化合物を始めとして、P、Ti、Mn、Ni、Zn、Zr、Sn、Sbから選ばれる化合物の1種または2種以上を用いて被覆することもできる。Al化合物とともに用いるこれらの化合物の添加量はそれぞれ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対して0.01~50質量%の範囲である。0.01質量%未満である場合には添加による分散性向上の効果が殆どなく、50質量%を超える場合には、粒子表面以外に浮遊する化合物同士が相互作用をする為に好ましくない。

【0075】二酸化チタンの製法に関しては以下の通り例示できる。これらの酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法はイルミナイトの源鉱石を硫酸で蒸解し、Ti、Feなどを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタン溶液を濾過精製後、熱加水分解を行なって、含水酸化チタンを沈澱させる。これを濾過洗浄後、夾雑不純物を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、80~1000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核剤の種類により分けられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面处理などを施して作成する。塩素法は原鉱石は天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、Tiは TiCl_4 にFeは FeCl_2 となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体の TiCl_4 と分離される。得られた粗 TiCl_4 は精留により精製した後核生成剤を添加し、1000℃以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸化分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【0076】表面处理は上記酸化チタン素材を乾式粉碎後、水と分散剤を加え、湿式粉碎、遠心分離により粗粒分級が行なわれる。その後、微粒スラリーは表面处理槽に移され、ここで金属水酸化物の表面被覆が行なわれる。まず、所定量のAl、Si、Ti、Zr、Sb、Sn、Znなどの塩類水溶液を加え、これを中和する酸、またはアルカリを加えて、生成する含水酸化物で酸化チタン粒子表面を被覆する。副生する水溶性塩類はデカンテーション、濾過、洗浄により除去し、最終的にスラリーpHを調節して濾過し、純水により洗浄する。洗浄済

みケーキはスプレードライヤーまたはバンドドライヤーで乾燥される。最後にこの乾燥物はジェットミルで粉碎され、製品になる。

【0077】また、水系ばかりでなく酸化チタン粉体に AlCl_3 、 SiCl_4 の蒸気を通じその後水蒸気を流入してAl、Si表面处理を施すことも可能である。

【0078】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗 R_s を下げる、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0079】下層のカーボンブラックの比表面積は通常、 $100\sim500\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150\sim400\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は通常、 $20\sim400\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $30\sim400\text{ml}/100\text{g}$ である。カーボンブラックの平均粒子径は通常、 $5\text{nm}\sim80\text{nm}$ 、好ましくは $10\sim50\text{nm}$ 、さらに好ましくは $10\sim40\text{nm}$ である。平均粒子径が 80nm より大きいカーボンブラックを少量含んでもかまわない。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10質量%、タッパ密度は0.1~1g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製BLACKPEARLS 2000（平均粒子径15nm）、1400（平均粒子径13nm）、1300（平均粒子径13nm）、1100（平均粒子径14nm）、1000、900（平均粒子径15nm）、800、880、700、L（平均粒子径24nm）、VULCAN XC-72（平均粒子径30nm）、P（平均粒子径19nm）、三菱化学社製 #3050B、#3150B（平均粒子径30nm）、#3750B、#3950B（平均粒子径16nm）、#950（平均粒子径16nm）、#650B、#970B、#850B（平均粒子径18nm）、MA-600（平均粒子径18nm）、MA-230、#4000、#4010、コロンビアンカーボン社製CONDUCTEX SC（平均粒子径17nm）、SC-U（平均粒子径20nm）、975（平均粒子径20nm）、RAVEN 8800（平均粒子径13nm）、8000（平均粒子径13nm）、7000（平均粒子径14nm）、5750（平均粒子径17nm）、5250（平均粒子径19nm）、5000（平均粒子径12nm）、3500（平均粒子径16nm）、2100（平均粒子径17nm）、2000（平均粒子径18nm）、1800（平均粒子径18nm）、1500（平均粒子径18nm）

m)、1255(平均粒子径23nm)、1250(平均粒子径21nm)、1035(平均粒子径27nm)、アクゾー社製ケッチェンブラックEC(平均粒子径30nm)、旭カーボンブラック社製 #80(平均粒子径20nm)、#70(平均粒子径27nm)、#60(平均粒子径49nm)、#55(平均粒子径68nm)、アサヒサーマル(平均粒子径72nm)などがあげられる。下層に用いられる平均粒子径が80nmより大きいカーボンブラックとしては旭カーボンブラック社製#50(平均粒子径94nm)、#35(平均粒子径82nm)などが挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機粉末に対して50質量%を越えない範囲、非磁性層総質量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0080】非磁性層のカーボンブラックは、磁性層に導電性を付与して帯電を防止すると共に、非磁性層上に形成される磁性層の平滑な表面性を確保する目的で添加される。非磁性層で用いるカーボンブラックとしては前述した磁性層に含有させることができるカーボンブラックを使用することができる。但し、非磁性層で使用するカーボンブラックは、その平均粒子径が35nm以下(更に好ましくは、10~35nm)であることが好ましい。カーボンブラックの通常の添加量は、全非磁性無機粉末100質量部に対して、3~20質量部であり、好ましくは、4~18質量部、更に好ましくは、5~15質量部である。

【0081】また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0082】下層の結合剤、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は前述した磁性層に記載のそれが適用できる。特に、結合剤量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0083】次に、バック層について詳述する。バック層はカーボンブラックが主体として含まれてなる層であ

る。バック層では、カーボンブラックは、平均粒子径の異なる二種類のものを使用することが好ましい。この場合、その平均粒子径が10~30nm(更に好ましくは10~20nm)の微粒子状カーボンブラックと平均粒子径が150~300nm(更に好ましくは230~300nm)の粗粒子状カーボンブラックを使用することが好ましい。一般に、上記のような微粒子状のカーボンブラックの添加により、バック層の表面電気抵抗を低く設定できる。また微粒子状カーボンブラックは一般に液体潤滑剤の保持力に優れ、潤滑剤併用時、摩擦係数の低減化に寄与する。一方、粒子サイズが150~300nmの粗粒子状カーボンブラックは、固体潤滑剤としての機能を有しており、またバック層の表面に微小突起を形成し、接触面積を低減化して、摩擦係数の低減化に寄与する。しかし粗粒子状カーボンブラック単独では、過酷な走行系において、テープ摺動により、バック層からの脱落が生じ易くなる傾向があり、エラー比率の増大につながる場合がある。

【0084】微粒子状カーボンブラックの具体的な商品としては、以下のものを挙げることができる。RAVEN 2000B(平均粒子径18nm)、RAVEN 1500B(平均粒子径17nm)(以上、コロンビアカーボン社製)、BP800(平均粒子径17nm)(キャボット社製)、PRINTTEX 90(平均粒子径14nm)、PRINTTEX 95(平均粒子径15nm)、PRINTTEX 85(平均粒子径16nm)、PRINTTEX 75(平均粒子径17nm)(以上、デグサ社製)、#3950(平均粒子径16nm)(三菱化学(株)製)。

【0085】また粗粒子カーボンブラックの具体的な商品の例としては、サーマルブラック(平均粒子径270nm)(カーンカルブ社製)、RAVEN MTP(平均粒子径275nm)(コロンビアカーボン社製)を挙げるができる。

【0086】バック層において、平均粒子径の異なる二種類のものを使用する場合、10~30nmの微粒子状カーボンブラックと150~300nmの粗粒子状カーボンブラックの含有比率(質量比)は、前者:後者=99:1~75:25の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、98:2~85:15の範囲である。

【0087】バック層中のカーボンブラック(二種類のものを使用する場合)には、その全量)の含有量は、結合剤100質量部に対して、通常30~80質量部の範囲であり、好ましくは、45~65質量部の範囲である。

【0088】モース硬度が5~9の硬質無機粉末を添加することにより、バック層の強度が強化され、走行耐久性が向上する。無機粉末をカーボンブラックと共に使用すると、繰り返し摺動に対しても劣化が少なく、強いバック層となる。またこの無機粉末の添加により、適度の研磨力が付与され、テープガイドポール等への削り屑の

付着が低減する。

【0089】硬質無機粉末は、その平均粒子径が80～250nm（更に好ましくは、100～230nm）の範囲にあることが好ましい。

【0090】モース硬度が5～9の硬質無機質粉末としては、例えば、 α -酸化鉄、 α -アルミナ、及び酸化クロム（ Cr_2O_3 ）を挙げることができる。これらの粉末は、それぞれ単独で用いても良いし、あるいは併用しても良い。これらの内では、 α -酸化鉄又は α -アルミナが好ましい。硬質無機粉末の含有量は、カーボンブラック100質量部に対して通常0.2～30質量部であり、好ましくは、0.3～20質量部である。

【0091】バック層には、特定の平均粒子径を有するモース硬度5～9の無機粉末と、前記平均粒子径の異なる二種類のカーボンブラックとが含有されていることが好ましい。

【0092】バック層には、潤滑剤を含有させることができる。潤滑剤は、前述した磁性層に使用できる潤滑剤として挙げた潤滑剤の中から適宜選択して使用できる。バック層において、潤滑剤は、結合剤100質量部に対して通常0.5～5質量部の範囲で添加される。

〔支持体〕本発明に用いられる支持体は支持体の面内各方向に対し、100℃、30分での熱収縮率が0.5%以下であり、80℃、30分での熱収縮率が0.5%以下、更に好ましくは0.2%以下であることが好ましい。更に前記支持体の100℃、30分での熱収縮率及び80℃、30分での熱収縮率が前記支持体の面内各方向に対し、10%以内の差で等しいことが好ましい。支持体は非磁性であることが好ましい。これら支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、アラミド等の芳香族ポリアミドを含むポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ポリエチレンナフタレート、ポリアミドなどの高強度支持体を用いることが好ましい。これらの中では、ポリエチレンナフタレート（PEN）が特に好ましい。支持体の厚みは、5.0～7.0 μm （更に好ましくは、5.4～6.8 μm 、）の範囲にあることが好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平3-224127に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。

【0093】本発明は、支持体としてWYKO社製の表面粗さ計「HD-2000」のmira法で測定した中心面平均表面粗さSRaが10.0nm以下、好ましくは8.0nm以下、更に好ましくは7.5nm以下のものを使用する必要がある。これらの支持体は単に中心

面平均表面粗さが小さいだけではなく、0.5 μm 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機粉末があげられる。支持体の最大高さSRmaxは1 μm 以下、十点平均粗さSRzは0.5 μm 以下、中心面山高さはSRpは0.5 μm 以下、中心面谷深さSRvは0.5 μm 以下、中心面面積率SRrは10%以上、90%以下、平均波長Slaは5 μm 以上、300 μm 以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るため、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、0.01 μm から1 μm の大きさのもの各々を0.1 mm^2 あたり0個から2000個の範囲でコントロールすることができる。

【0094】本発明に用いられる支持体のF-5値は好ましくは49～490MPa、好ましくは98～392MPaである。破断強度は49～980MPa、好ましくは294～588MPaであり、弾性率は980～19600MPaが好ましい。温度膨張係数は 10^{-4} ～ $10^{-8}/^\circ\text{C}$ であり、好ましくは 10^{-5} ～ $10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。湿度膨張係数は $10^{-4}/\text{RH}\%$ 以下であり、好ましくは $10^{-5}/\text{RH}\%$ 以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し10%以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0095】〔製法〕本発明の磁気記録媒体の磁性塗料や下層用塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性金属粉末、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の磁気記録媒体を製造するために、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は強磁性金属粉末または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30質量%以上が好ましい）および強磁性金属粉末100部に対し15～500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338、特開平1-79274に記載されている。また、磁性層液および非磁性層液を分散させるにはガラスビーズを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビー

ズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

【0096】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、第二に特開昭63-88080、特開平2-17971、特開平2-265672に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法、第三に特開平2-174965に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174や特開平1-236968に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには下層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布を用いてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0097】コバルト磁石やソレノイドを用いて長手方向に配向する。乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できる様にすることが好ましく、塗布速度は20m/分～1000m/分、乾燥風の温度は60℃以上が好ましい、また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥を行なうこともできる。

【0098】カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理するが、特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好ましくは1960N/cm以上、さらに好ましくは2940N/cm以上である。バック層の塗布はカレンダー処理の前または、後のいずれに実施しても構わない。

【0099】次に所望のサイズにスリットし、スリット品の送り出し、巻き取り装置を持った装置に不織布とサファイアブレード等が磁性面に押し当たるように取り付け、テープクリーニング装置で磁性層の表面のクリーニングを行うことが好ましい。

【0100】〔物理特性〕磁性層の厚みは0.15～

0.25μm（更に好ましくは0.16～0.24μm）の範囲である。非磁性層は、0.2～3.0μm（更に好ましくは、1.0～2.5μm）の範囲の厚さとなるように形成することが好ましい。バック層は、0.2～0.8μmの範囲の厚さとなるように形成することが好ましい。また本発明の磁気記録媒体の全体の平均厚さは、8.5～9.5μm（更に好ましくは、8.6～9.2μm）の範囲にあることが好ましい。

【0101】本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10℃から40℃、湿度0%から95%の範囲において通常、0.5以下、好ましくは0.3以下、表面電気抵抗は好ましくは磁性面が $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、バック面が 10^7 オーム/sq以下、帯電位は-500Vから+500V以内が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは980～19600MPa、破断強度は好ましくは98～690MPa、磁気記録媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは980～14700MPa、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度（110Hzで測定した動的粘弾性測定損失弾性率の極大点）は50℃以上120℃以下が好ましく、下層非磁性層のそれは0℃～100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^5 \sim 8 \times 10^8$ Paの範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内でほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m²以下、さらに好ましくは10mg/m²以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方がよい場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。

【0102】磁性層の表面をWYCO社製の表面粗さ計「HD-2000」のmirauf法で測定した中心面平均表面粗さRaは9.0nm以下、好ましくは6.5nm以下、更に好ましくは4.0nm以下、特に好ましくは3.5nm以下、最も好ましくは3.3nm以下である。磁性層の最大高さSRmaxは0.5μm以下、十点平均粗さSRzは0.3μm以下、中心面山高さSRpは0.3μm以下、中心面谷深さSRvは0.3μm以下、中心面面積率SSrは20%以上、80%以下、平均波長Sλaは5μm以上、300μm以下が好ましい。磁性層の表面突起は0.01μmから1μmの大きさのものを0個から2000個の範囲で任意に設定する

ことが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダー処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。湾曲は±4mm以内（さらに好ましくは±3mm以内）とすることが好ましい。

【0103】本発明の磁気記録媒体で非磁性層と磁性層を有する場合、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0104】本発明の磁気記録媒体は、以上のようにM 15

実施例1

<塗料の作製>

磁性塗料

強磁性金属粉末 (A)

100部

組成: Fe 100%, Co 10% (原子比)

Hc 143.2 kA/m、比表面積 56 m²/g、 σ_s 123 A·m²/

kg

結晶子サイズ 160 Å、平均長軸長 0.09 μm (変動率 25%)、

平均軸比 6.2 (変動率 25%)、

Al / (Fe + Co) = 8.2 原子%

Y / (Fe + Co) = 1.8 原子%

Mg / (Fe + Co) = 0.9 原子%

表面酸化膜厚 28 Å、水分 1.0 質量%、

水溶性 Na 2.0 ppm、水溶性 Ca 0.0 ppm

注) 変動率 (%) = 100 × 長軸長 (軸比) の標準偏差 / 平均長軸長 (平均軸比)

塩化ビニル共重合体

MR 110 (日本ゼオン社製)

10部

ポリウレタン樹脂

UR 8200 (東洋紡社製)

4部

αアルミナ分散品

10部 (アルミナ換算)

(HIT 55 / MR 110 / MEK = 5部 / 1部 / 4部の分散品)

HIT 55 (住友化学工業社製):

平均粒子径: 0.20 μm、比表面積: 8.0 ~ 9.0 m²/g

モース硬度: 9、pH: 7.7 ~ 9.0

カーボンブラック

50 (旭カーボン社製)

1部

平均粒子径: 94 nm、比表面積: 28 m²/g

DBP吸油量: 61 ml / 100 g、pH: 7.5

揮発分: 1.0 質量%

フェニルホスホン酸

3部

ブチルステアレート

1.5部

ブトキシエチルステアレート

0.1部

ステアリン酸アミド

0.3部

ステアリン酸

0.5部

Rヘッドの特性に適応するように調製されている。従って、再生MRヘッドを用いる磁気記録システムに有利に用いることができる。特に、本発明の磁気記録媒体は、コンピュータデータ記録用として有利に用いることができる。MRヘッドは特に制限はなく、従来から利用されているものを使用することができる。特に、シールド型、あるいは縦形といったMR素子 (例えば、Fe/Ni (パーマロイ) 合金薄膜からなるもの) が磁気テープに摺動するように構成されたMRヘッドを使用することが好ましい。

【0105】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を記載し、本発明を更に具体的に説明する。尚、以下に示す「部」は、特に断らない限り「質量部」を表わす。

メチルエチルケトン

250部

シクロヘキサノン

250部

【0106】上記の塗料について、まず強磁性金属粉末、フェニルホスホン酸及びカーボンブラックを用いてニーダーで混合した後、塩化ビニル共重合体、ポリウレタン樹脂、有機溶剤の一部を加えて各成分をニーダーで混練したのち、残りの有機溶剤と研磨剤とを加え良く混合した後、サンドミルを用いて分散させた。得られた分

散液に残りの添加剤各種とポリイソシアネート10部を加え、さらにメチルエチルケトン40部を加え分散し、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性層形成用の塗布液を調製した。

【0107】

非磁性塗料 (針状無機粉末使用)

無機粉末 α-Fe₂O₃ ヘマタイト

100部

平均長軸長 0.15μm、BET法による比表面積 50m²/gpH 9、軸比 6、表面にAl₂O₃として全粒子の1質量% (Al換算)

)存在

カーボンブラック

#950B (三菱化学社製)

18部

塩化ビニル共重合体

MR104 (日本ゼオン社製)

14部

ポリウレタン樹脂

UR5500 (東洋紡社製)

20部

フェニルホスホン酸

4部

ステアリン酸

1.2部

ステアリン酸アミド

0.3部

ブチルステアレート

1.8部

メチルエチルケトン/シクロヘキサノン (1/1混合溶剤)

400部

【0108】上記の塗料について、各成分をニーダーで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを10部を加え、さらにシクロヘキサノン40部を加え分散し、1μmの平均孔

径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用の塗布液を調製した。

【0109】

バック層塗料 BL-1

微粒子状カーボンブラック粉末

100部

[(キャボット社製、BP-800、平均粒子径:17nm)]

粗粒子状カーボンブラック粉末

3部

[(カーンカルブ社製、サーマルブラック、平均粒子径:270nm)]

αアルミナ (硬質無機粉末) 分散品

0.5部 (アルミナ換算)

(HIT55/MR110/MEK=5部/1部/4部の分散品)

ニトロセルロース樹脂

108部

ポリウレタン樹脂

15部

ポリイソシアネート

40部

ポリエステル樹脂

5部

分散剤:オレイン酸銅

4部

銅フタロシアニン

4部

硫酸バリウム

5部

メチルエチルケトン

2200部

酢酸ブチル

300部

トルエン

600部

【0110】上記バック層を形成する各成分を連続ニーダーで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液を1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、バック層形成用塗布液を調製した。

【0111】得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の厚さ

が2.0μmになるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが0.20μmになるように、厚さ6.1μmで中心面平均表面粗さが7.0nmのPEN支持体 (帝人製)上に同時重層塗布を行ない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに600mTの磁力を持つコバルト磁石

と600mTの磁力を持つソレノイドにより配向させた。乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度85℃にて速度200m/min、線圧2940N/cmで処理を行い、その後、バック層形成用塗布液を用いて厚み0.5μmのバック層を塗布した。1/2インチ幅にスリットし、スリット品の送り出し、巻き取り装置を持った装置に不織布とサファイアブレードが磁性面に押し当たるように取り付け、テープクリーニング装置で磁性層の表面のクリーニングを行い、得られたコンピュータデータ記録用磁気テープ（以下、単に磁気テープという）を3480型1/2インチカートリッジに580m巻き込んだ。

【0112】実施例2～3、比較例1～2

実施例1において、磁性層厚みを変更した他は、実施例1と同様にしてコンピュータデータ記録用磁気テープを作成した。

【0113】実施例4～5、比較例3～7

実施例1において、強磁性金属粉末(A)の代わりに、表-1に示す強磁性金属粉末B～Gを用いた他は、実施例1と同様にしてコンピュータデータ記録用磁気テープを作成した。

【0114】〔磁気記録再生システムの組み立て〕

(1) 薄膜磁気ヘッド

・記録ヘッド

構造：2ターン薄膜コイルをCo系アモルファス磁性薄膜ヨークで挟持したインダクティブヘッドである。

トラック幅：66μm、ギャップ長：1.4μm

・再生ヘッド

構造：両シールド型シャントバイアスMR（磁気抵抗型）ヘッドである。MR素子は、Fe/Ni（パーマロイ）合金薄膜である。

トラック幅：22μm、シールド間隔：0.45μm

(2) 磁気記録再生システムの組み立て

記録再生ヘッドを富士通（株）製F613Aドライブ（3480型1/2インチカートリッジ磁気テープ記録再生装置）に装着し、テープスピード40インチ/秒の磁気記録再生システムを作成した。

【0115】〔磁気テープとしての評価〕得られた各コンピュータデータ記録用磁気テープの特性を下記の方法にて測定し、評価した。

(1) 磁気特性(Hc)：振動試料型磁力計（東英工業社製）を用い、タイムコンスタント0.1秒、スイープ速度3分/795.8kA/m、測定磁場795.8kA/mで測定した。Δ残留磁束は、60℃、90%RH中に1週間保存後の磁性層の残留磁束の減少を示し、Δ残留磁束(%)=[1-(保存後の残留磁束/保存前の残留磁束)]×100により求めた。

(2) 中心面平均表面粗さ(Ra)：この表面粗さは、

WYKO社（USアリゾナ州）製の光干渉3次元粗さ計「HD-2000」を用いて、磁性層表面をMIRAU法で約184μm×242μmの面積のRaを測定する。対物レンズ50倍、中間レンズ0.5倍で傾き補正、円筒補正、を加えている。本方式は光干渉にて測定する非接触表面粗さ計である。

(3) 磁性層の厚みの測定

磁性層厚みは磁気記録媒体を長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約0.1μmの厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率10000倍～100000倍、好ましくは20000倍～50,000倍で観察し、その写真撮影を行った。写真のプリントサイズはA4～A5である。その後、磁性層、下層非磁性層の強磁性金属粉末や非磁性粉末の形状差に注目して界面を目視判断して黒く剥どり、かつ磁性層表面も同様に黒く剥どった。その後、Zeiss社製画像処理装置IBAS2にて剥どりの線の長さを測定した。試料写真の長さが21cmの場合、測定を85～300回行った。その際の測定値の平均値を磁性層厚みとした。

(4) 磁気テープの全体の厚み（平均全厚）は、ミットヨ製マイクロメータでテープ10枚を重ねて測定し、1枚の厚みを算出した。

(5) 上記磁気記録再生システムにて以下の特性を測定し、磁気テープの電磁変換特性を評価した。

・オーバーライト(O/W)：2.1μm波長を記録し、その上に0.5μmの波長を重ね書きした時の2.1μmの波長の残留信号を測定した。実施例1の値を0.0dBとして示した。

・出力：記録波長0.54μmを記録した時の再生出力を測定し、実施例1の値を100%として示した。

・S/N比：0.54μmの再生出力と1.2μmの再生出力の差を測定し、実施例1の値を0.0dBとして示した。

・PW₅₀：7.89μmの記録波長の孤立反転波形の半値幅を測定した。孤立反転波形の半値幅は、記録単位の長さの目安を示し、この値が小さい程、記録単位を短くでき、高い密度の記録が可能である。以上の評価の結果を表2に示す。

【0116】強磁性金属粉末の組成、磁気特性、及び粒子サイズの各々の特性評価方法は特開平8-279137号公報、特開平9-106535号公報、特開平9-231546号公報および特開平11-100213号公報に記載の方法による。

【0117】実施例1～5、比較例1～8の評価結果を表-2にまとめて示す。

【0118】

【表1】

表-1

強磁性金属粉末種類	B	C	D	E
σ_s ($A \cdot m^2/kg$)	118	128	112	135
平均長軸長 (μm)	0.075	0.090	0.075	0.100
平均長軸長 (変動率: %)	24	28	28	26
平均軸比	5.8	7.5	6.0	6.8
平均軸比 (変動率: %)	25	29	30	28
Co/Fe (原子比: %)	9	12	10	10
Al/(Fe+Co) (原子比: %)	6.4	7.5	6.4	6.5
Y/(Fe+Co) (原子比: %)	3.8	1.5	3.6	1.6
Mg/(Fe+Co) (原子比: %)	0.8	0.7	0.8	1.0
Hc (kA/m)	143.1	150.4	140.0	149.5
表面酸化膜厚 (\AA)	28	26	30	24
比表面積 (m^2/g)	50	58	50	48
水分 (質量%)	1.1	0.8	1.2	0.8
水溶性Na (ppm)	4	5	3	2
水溶性Ca (ppm)	1	0	0	0

【0119】

【表2】

表-1 (つづき)

強磁性金属粉末種類	F	G	H
σ_s ($A \cdot m^2/kg$)	123	125	128
平均長軸長 (μm)	0.09	0.10	0.09
平均長軸長 (変動率: %)	35	32	32
平均軸比	6.2	6.9	6.8
平均軸比 (変動率: %)	38	34	33
Co/Fe (原子比: %)	10	3	20
Al/(Fe+Co) (原子比: %)	8.3	7.5	7.5
Y/(Fe+Co) (原子比: %)	1.8	1.6	1.5
Mg/(Fe+Co) (原子比: %)	0.8	1.0	1.0
Hc (kA/m)	144.1	131.3	160.8
表面酸化膜厚 (\AA)	28	25	28
比表面積 (m^2/g)	56	55	58
水分 (質量%)	0.9	0.9	0.9
水溶性Na (ppm)	3	3	2
水溶性Ca (ppm)	1	0	0

【0120】

45 【表3】

表-2

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4
強磁性金属粉末種類	A	A	A	B
磁性層厚 (μm)	0.20	0.16	0.24	0.20
平均全厚 (μm)	8.8	8.8	8.8	8.8
残留磁束 ($\text{mT} \cdot \mu\text{m}$)	55	51	59	53
Δ 残留磁束 (%)	0.7	0.8	0.6	0.6
磁性層OR	2.2	2.5	2.0	2.7
磁性層Hc (kA/m)	148.8	149.8	147.0	148.0
磁性層S*	0.70	0.72	0.69	0.73
磁性層表面粗さ ($R_a: \text{nm}$)	3.5	3.3	4.0	3.3
S/N (dB)	0.0	-0.2	0.5	1.2
PW ₅₀ (nm)	300	280	320	250
O/W (dB)	0.0	-1.5	1.0	-1.8
出力 (%)	100	94	110	101
フェニルホスホン酸処理	有り	有り	有り	有り

【0121】

【表4】

表-2 (つづき)

	実施例-5	比較例-1	比較例-2	比較例-3
強磁性金属粉末種類	C	A	A	D
磁性層厚 (μm)	0.20	0.12	0.28	0.20
平均全厚 (μm)	8.8	8.7	8.9	8.8
残留磁束 ($\text{mT} \cdot \mu\text{m}$)	57	46	63	49
Δ 残留磁束 (%)	0.8	0.9	0.6	0.8
磁性層OR	2.4	2.5	1.9	1.9
磁性層Hc (kA/m)	150.2	150.0	146.2	146.8
磁性層S*	0.73	0.72	0.68	0.66
磁性層表面粗さ ($R_a: \text{nm}$)	3.5	3.3	4.4	3.0
S/N (dB)	0.4	-2.1	-2.8	0.4
PW ₅₀ (nm)	330	260	410	430
O/W (dB)	0.5	-2.0	4.0	2.9
出力 (%)	110	75	115	82
フェニルホスホン酸処理	有り	有り	有り	有り

【0122】

【表5】

表-2 (つづき)

	比較例-4	比較例-5	比較例-6	比較例-7
強磁性金属粉末種類	E	F	G	H
磁性層厚 (μm)	0.20	0.20	0.20	0.20
平均全厚 (μm)	8.8	8.8	8.8	8.8
残留磁束 ($\text{mT} \cdot \mu\text{m}$)	62	55	56	58
Δ 残留磁束 (%)	2.2	1.2	3.2	0.6
磁性層OR	2.0	1.7	1.7	1.8
磁性層 H_c (kA/m)	150.4	149.2	133.7	164.5
磁性層 S^*	0.67	0.63	0.65	0.66
磁性層表面粗さ ($R_a: \text{nm}$)	4.5	4.0	4.5	3.8
S/N (dB)	-3.2	-3.1	-5.4	-2.1
PW_{50} (nm)	420	600	510	470
O/W (dB)	2.6	3.2	2.1	4.7
出力 (%)	120	78	65	118
フェニルホスホン酸処理	有り	有り	有り	有り

【0123】上記表2の結果から、磁性層の平均厚みが0.15~0.25 μm の範囲にあり、磁性層の残留磁束が50~60 $\text{mT} \cdot \mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ磁性層のORが2.0以上である本発明に従う磁気テープ（実施例1~5）の場合には、高い S/N 値が得られるなどい

ずれも高い電磁変換特性を示し、また PW_{50} も低い値を示しており、高記録密度が達成されていることがわかる。また、60℃、90%RH中に1週間保存後の磁性層の残留磁束の減少が1%未満にあり、保存安定性にも非常に優れている事が分かる。

【0124】一方、比較例の磁気テープの場合は、磁性層の残留磁束が50~60 $\text{mT} \cdot \mu\text{m}$ の範囲外であったり、磁性層のORが2.0未満であると、 S/N 値が低下したり、 PW_{50} の値が大きくなったり、またオーバーライト (O/W) の値も高くなるなどバランスのとれた電磁変換特性が得られていない。本発明のメタル磁性体

の σ_s 、 H_c 、粒子形状と分布、更には組成等の特性値を本発明の範囲内とすることと、メタル磁性体を有機りん化合物で処理することにより優れた電磁変換特性と保存安定性を確保できることがわかる。

【0125】

【発明の効果】本発明の磁気記録媒体は、その電磁変換特性が特に、磁気抵抗型 (MR) ヘッドに適応するように調製されている。従って、本発明の磁気記録媒体は、MRヘッドを用いる磁気記録再生システムに有利に用いることができる。本発明の磁気記録媒体をこのようなシステムに利用することで、データの転送速度を向上させることができ、また更に高密度記録が可能となり、更に保存安定性に優れ、その結果、大容量の記録が可能になる。特に、コンピュータデータ記録用として有利に用いることができる。